

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073919

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

D01F 6/36
A61F 5/44
A61F 13/15
A61F 13/49
C08F 2/00
C08F 2/10
C08F 2/44
C08F 2/50
C08F265/02
D06M 10/00

(21)Application number : 2001-260842

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.2001

(72)Inventor :
NOMURA KOJI
MIHO SUSUMU
KUBOTA KOZO
YAMAMOTO KOJI
ATSUJI MINORU

(54) METHOD FOR PRODUCING FIBROUS WATER ABSORBING RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fibrous water absorbing resin practically and easily used.

SOLUTION: This method for producing the fibrous water absorbing resin comprises processes to extrude a mixture comprising a prepolymer comprising a water soluble monomer mainly comprising acrylic acid and/or its salt, a polymer of the same and water, a photoinitiator and a crosslinking monomer to obtain a fibrous prepolymer, irradiate the fibrous prepolymer with UV rays to polymerize the water soluble monomer and the crosslinking monomer to harden the fibrous prepolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Japanese Publication for Unexamined Patent Application
No. 73919/2003 (Tokukai 2003-73919)

A. Relevance of the Above-identified Document

This document has relevance to all claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

[CLAIM 1]

A method of manufacturing fiber-shaped water-absorbing resin, characterized by comprising the steps of:

pushing, out of a fine pore, a mixture of (i) a prepolymer including (a) a water-soluble monomer consisting essentially of acrylic acid and/or acrylic acid salt, (b) a polymer of the water-soluble monomer, and (c) water, (ii) a photopolymerization initiator, and (iii) a cross-linking monomer, so as to obtain a fiber-shaped prepolymer; and

radiating ultraviolet rays onto the fiber-shaped prepolymer so as to polymerize the water-soluble monomer and the cross-linking monomer, thereby hardening the fiber-shaped prepolymer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(F)

[0001]

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

The present invention relates to a method of manufacturing fiber-shaped water-absorbing resin. Specifically, the present invention relates to a method of manufacturing fiber-shaped water-absorbing resin by pushing, out of a fine pore, a precursor (hereinafter "prepolymer") of water-absorbing resin, the precursor including (a) a water-soluble monomer consisting essentially of acrylic acid and/or acrylic acid salt, (b) a polymer of the water-soluble monomer, and (c) water, and hardening the prepolymer by polymerization.

[0004]

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS]

The present invention is a method of manufacturing fiber-shaped water-absorbing resin, including the steps of pushing, out of a fine pore, a mixture of (i) a prepolymer including (a) a water-soluble monomer consisting essentially of acrylic acid and/or acrylic acid salt, (b) a polymer of the water-soluble monomer, and (c) water, (ii) a photopolymerization initiator, and (iii) a cross-linking monomer, so as to obtain a fiber-shaped prepolymer; and radiating ultraviolet rays onto the fiber-shaped prepolymer so as to polymerize the water-soluble monomer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and the cross-linking monomer, thereby hardening the fiber-shaped prepolymer.

[EMBODIMENT]

[0006]

The polymer included in the prepolymer is a polymer obtained by polymerizing an acrylic-acid-based monomer, and a weight-average molecular weight of the polymer is not less than five hundred thousand. It is more preferable if the weight-average molecular weight of the polymer is not less than one million.

[0007]

The coexistence of the polymer, monomer, and water may be attained by any method, with no particular limitation. Although the polymer may be dissolved in the monomer aqueous solution, it is more preferable if the monomer aqueous solution is polymerized in a low polymerization conversion ratio. By adding a polymerization initiator into the monomer aqueous solution, and causing thermal polymerization or photopolymerization, it is possible to manufacture a prepolymer that includes the monomer and polymer in the foregoing ratio. A preferred method of manufacturing the prepolymer is a photopolymerization method using ultraviolet rays. This is because the polymerization

THIS PAGE BLANK (USPTO)

conversion ratio is easy to control in the photopolymerization method using ultraviolet rays.

[0010]

The photopolymerization method yields a prepolymer aqueous solution in which the monomer, polymer, and photopolymerization initiator are dissolved in an aqueous medium. In the present invention, the aqueous mixture including the prepolymer, cross-linking monomer, and photopolymerization initiator is used as a spinning concentrate solution. The aqueous mixture may be obtained by any method, with no particular limitation. For example, the aqueous mixture may be obtained by adding the cross-linking monomer into the prepolymer aqueous solution, in which the monomer, polymer, and photopolymerization initiator are dissolved in an aqueous medium, the prepolymer aqueous solution being obtained by the photopolymerization method. Alternatively, the photopolymerization initiator and the cross-linking monomer may be added to a prepolymer obtained by a method other than the photopolymerization method. Moreover, in the present invention, a peroxyacid that generates radicals when subjected to heat may be added to the aqueous mixture, according to needs.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0014]

[EXAMPLES]

(Manufacturing Prepolymer)

A monomer aqueous solution including (i) an aqueous solution of monomer components (70 mol% of sodium acrylate and 30 mol% of acrylic acid), the monomer components constituting 35% by mass, and (ii) 5% by mass (with respect to the monomer components) of 2-methoxyethyl acrylate was cooled to 20°C. Then, nitrogen gas was injected into the monomer aqueous solution, so that the amount of dissolved oxygen was not more than 1ppm. Into a 1000ml glass beaker, 500g of the monomer aqueous solution were poured. While stirring the monomer aqueous solution with a stirrer (three one motor) in the atmosphere of nitrogen, 0.01% by mass (with respect to the monomer components) of 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone was mixed in as a photopolymerization initiator, and 0.1% by mass (with respect to the monomer components) of hypophosphorous acid soda was mixed in as a chain transfer agent. Next, in order to initiate polymerization, ultraviolet rays (a handy UV lamp, emission length: 365nm, model number: LUV-6, a product of Iuchi Seieido Co., Ltd.) were radiated into the 20°C reactant solution from a side surface of the glass beaker. The intensity of the ultraviolet rays radiated into

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the glass beaker was 0.5mW/cm² at the center of the beaker (in the vicinity of the central axis). When the temperature of the reactant solution reached 30°C after the ultraviolet rays were radiated for 10 minutes (light amount: 300m Joule/cm²), the ultraviolet ray lamp was turned off, and the beaker containing the reactant solution was cooled in an ice bath. The desired prepolymer was thus obtained. The prepolymer was a uniformly dispersed solution that contained 14% by mass of polymer that had a weight-average molecular weight of 5.5 million, and that had a viscosity of 18,000 mPa·s (25°C). The properties, such as the molecular weight, were measured as follows. The weight-average molecular weight was measured by a gel permeation chromatography. The columns used were TSK-gelG4000PWXL +G3000PWXL+G2500PWXL (products of Tosoh Corporation), which were serially connected. An eluant used was a phosphate buffer including 0.1MNaCl. The viscosity was measured at 25°C by using a B-type viscometer.

[0015]

[EXAMPLE 1]

To the prepolymer solution, diethyleneglycoldiacrylate, diethyleneglycoldiglycidylether, and 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone were added (0.5%

THIS PAGE BLANK (USPTO)

by weight each, with respect to the total amount of the monomer and polymer in the prepolymer), and 0.2% by weight of sodium persulfate was added likewise, so as to obtain a mixed solution. The mixed solution was used as a spinning concentrate solution. While spinning was performed by causing the spinning concentrate solution to fall freely from a fine pore of ø3mm, ultraviolet rays (80mW/cm^2) were radiated laterally, so as to obtain fiber-shaped water-absorbing resin. The fiber-shaped water-absorbing resin was a monofilament whose diameter of wire was about 200μ . The fiber-shaped water-absorbing resin absorbed 0.9% physiological saline of such an amount that was 44 times larger than the amount of the fiber-shaped water-absorbing resin.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73919

(P 2 0 0 3 - 7 3 9 1 9 A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51) Int.CI.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
D01F	6/36	D01F 6/36	3B029
A61F	5/44	A61F 5/44	H 4C098
	13/15	C08F 2/00	B 4J011
	13/49	2/10	4J026
C08F	2/00	2/44	C 4L031

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-260842(P 2001-260842)

(22)出願日 平成13年8月30日(2001.8.30)

(71)出願人 000003034
東亞合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号
(72)発明者 野村 幸司
愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亞
合成株式会社生産技術研究所内
(72)発明者 美保 享
愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亞
合成株式会社生産技術研究所内
(74)代理人 100083334
弁理士 寒川 誠一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】纖維状吸水性樹脂の製造方法

(57)【要約】

【目的】実用的に使い易い纖維状吸水性樹脂の製造方法
を提供することである。

【構成】アクリル酸及び／またはその塩を主体とする水
溶性单量体とそのポリマーと水とからなるプレポリマー
と、光重合開始剤と、架橋性单量体とからなる混合物を
細孔から押し出し、得られる纖維状プレポリマーに紫外
線照射をなし、前記の水溶性单量体と架橋性单量体とを
重合させ、前記の纖維状プレポリマーを硬化する工程を
有する纖維状吸水性樹脂の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸及び／またはその塩を主体とする水溶性单量体とそのポリマーと水とからなるプレポリマーと、光重合開始剤と、架橋性单量体とからなる混合物を細孔から押し出し、得られる纖維状プレポリマーに紫外線照射をなし、前記水溶性单量体と前記架橋性单量体とを重合させ、前記纖維状プレポリマーを硬化することを特徴とする纖維状吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 前記架橋性单量体として、1分子中にラジカル重合性基を複数個有する架橋性单量体と、1分子中に反応性官能基を複数個有する架橋性单量体とを併用することを特徴とする請求項1記載の纖維状吸水性樹脂の製造方法。 10

【請求項3】 前記纖維状プレポリマーに対する紫外線照射における照射強度が $1 \sim 10,000 \text{ mW/cm}^2$ であることを特徴とする請求項1または2記載の纖維状吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】 前記水溶性单量体と架橋性单量体との重合反応が、不活性ガス雰囲気中において反応温度 $5 \sim 95^\circ\text{C}$ で行われることを特徴とする請求項1、2、または3記載の纖維状吸水性纖維の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明が属する技術分野】 本発明は、纖維状吸水性樹脂の製造方法に関する。詳しくは、アクリル酸及び／またはその塩を主体とする水溶性单量体とそのポリマーと水とからなる吸水性樹脂の前駆体（本発明においては、以下プレポリマーという。）を細孔から押し出した後、重合・硬化することにより纖維状吸水性樹脂を製造する方法に関する。

【0002】

【従来技術】 吸水性材料は、育児用品、高齢者介護用品、女性の生理用品等の衛生用品や農業用品等に用いられ、その成形体としては、纖維、織布、不織布およびスポンジ状体等が挙げられる。かかる吸水性材料は、一般的には、（メタ）アクリル酸およびそれらの塩を架橋性单量体の存在下において重合して得られるアクリル系吸水性樹脂を加工することにより製造される。例えば、アクリル系吸水性樹脂の粉末をティッシュ・不織布・纖維・綿等の上に均一に分散固定させるという方法が上記吸水性製品の製法において採用されていた。しかし、吸水性樹脂粉末を基材に分散固定させるという従来の方法では、粉末の固定が不均一になり易く、一定品質の製品を大量生産するためには生産プロセスが煩雑になる傾向があった。上記の問題を解決するために、高吸水性樹脂そのものからなる纖維またはフィルムを製造して、それを、他の基材例えは木綿、木材パルプ等とともに加工して吸水性材料を製造するという技術の提案がある（特公昭62-21365号公報）。同公報には、フィルム状吸水性樹脂の製造方法として、アクリル酸、架橋性モノ

マー、分散剤（界面活性剤が使用されている。）および光重合開始剤を混合して得られるモノマー水性分散液を、ポリエチレンシート等の支持体に薄く塗布し液体フィルムを調製した後に、紫外線の照射によりモノマーを重合させ、硬化フィルムを製造するという方法が開示されている。また、上記モノマー水性分散液にセルローズ誘導体またはハイドロコロイドのような増粘剤を添加して得られる液を紡糸金口から紡糸し、出て来る糸状物に紫外線を照射することにより、モノマーを重合・硬化させるという纖維状吸水性樹脂の製法が開示されている。しかし、上記公報に開示されている製法によって得られる纖維状吸水性樹脂は、吸水性能が不満足であるという問題があった。すなわち、吸水性に直接関与するアクリル酸以外に分散剤および増粘剤のような副原料が存在するモノマー水性分散液を重合させているため、吸水性樹脂の重合度が向上し難く、その点が吸水性能にマイナスの影響を及ぼしていた。上記課題を解決すべく、吸水性に優れる纖維状吸水性樹脂の簡易な製法が望まれているのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、この要請に応えることにより、当初から纖維状をなす吸水性樹脂を製造することとして、実用的に使い易い纖維状吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アクリル酸及び／またはその塩を主体とする水溶性单量体とそのポリマーと水とからなるプレポリマーと、光重合開始剤と、架橋性单量体とからなる混合物を細孔から押し出し、得られる纖維状プレポリマーに紫外線照射をなし、前記の水溶性单量体と前記の架橋性单量体とを重合させ、前記の纖維状プレポリマーを硬化する工程を有する纖維状吸水性樹脂の製造方法である。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態に就いて説明する。本発明において使用される水溶性单量体は、アクリル酸および／またはアクリル酸塩（以下アクリル酸系单量体といふ）を主体とする水溶性单量体であり、それは架橋性单量体の共存下に重合することにより吸水性樹脂を与える单量体である。アクリル酸系单量体としては、アクリル酸の $20 \sim 90 \text{ モル\%}$ を塩基で部分中和して得られるアクリル酸およびアクリル酸塩の单量体混合物が好ましい。アクリル酸系单量体とともに併用し得る单量体（以下その他の单量体といふ）としては、2-(メタ)アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアニオン性モノマーやその塩；(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル

(メタ) アクリレート、4-メトキシブチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、等のノニオン性親水性基含有モノマー; N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジアリールジメチルアンモニウムクロライド等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの4級化物等が挙げられる。上記その他の単量体のうち、好ましい単量体は、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、(メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-メトキシプロピル (メタ) アクリレート、4-メトキシブチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレートおよびメトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる単量体である。アクリル酸系単量体だけでは得られる重合体と単量体水溶液とが相分離し易いのに対して、その他の単量体を使用する場合には得られる重合体と単量体水溶液との相溶性が向上し相分離が起こり難い。上記単量体とアクリル酸系単量体と好ましい使用割合は、それらの合計量を基準にして1~30質量%である。また、水溶性単量体とそれを溶解する水性媒体の使用割合は、水溶性単量体の濃度として2.0~6.0質量%が好ましい。

【0006】プレポリマーに含まれるポリマーは、アクリル酸系単量体を重合して得られるポリマーであって、重量平均分子量が50万以上のものである。さらに好ましいポリマーの重量平均分子量は100万以上である。

プレポリマーに含まれるポリマーの重量平均分子量が50万未満であるとプレポリマーを重合、硬化して得られる吸水性樹脂の吸水性が劣る。プレポリマーに含まれるポリマーの量は、上記単量体とポリマーの合計量を基準にして0.1~50質量%であり、好ましくは1~30質量%である。ポリマーの割合が0.1質量%未満であると、プレポリマーの粘度が低過ぎてプレポリマーの使用方法に制約がある。一方、ポリマーの割合が50質量%を越えると、プレポリマーから得られる吸水性樹脂の吸水性が劣る。また、プレポリマーの好ましい粘度は、取扱いの容易さの点で、500~100,000mPa·sである。

【0007】ポリマーを前記単量体および水とともに共存させる方法は特に限定されず、単量体水溶液にポリマーを溶解させても良いが、単量体水溶液を低重合転換率で重合させる方法が好ましい。単量体水溶液に重合開始剤を加えて、熱重合させたりまたは光重合させることにより、単量体とポリマーとが前述の割合で含まれるプレポリマーを製造することができる。プレポリマーの好ま

しい製造方法は、重合転換率の制御が容易な点で、紫外線照射による光重合法である。光重合開始剤としてはアゾ系、ベンゾイル系等の公知のものが使用できる。光重合開始剤の好ましい使用量は、単量体100質量部当たり0.001~0.1質量部である。光重合開始剤の量が0.001質量部未満であるとプレポリマーを得るのに長時間がかかり、一方、開始剤の量が0.1質量部を越えるとプレポリマー中のポリマーの含有量の制御が難しい。

【0008】ベンゾイル基を有するラジカル系光重合開始剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびこれらの誘導体が挙げられる。該誘導体の例としては、ベンゾイン系のものとして、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン系のものとして、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシリーフェニル-ケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オノン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-ヒドロキシ-ジ-2-メチル-1-プロパン-1-オノン、ベンゾフェノン系のものとして、O-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキシ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。アゾ系光重合開始剤の具体例としては、2,2'-(アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド])、2,2'-(アゾビス(2-メチルプロピオニアミド)ジハイドロエート、2,2'-(アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオニアミド))ジハイドロエート、2,2'-(アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオニアミド))、2,2'-(アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオニアミド))、2,2'-(アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩)、2,2'-(アゾビス(2-メチルブチロニトリル))および2,2'-(アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン))が好ましい。光重合に際して、単量体水溶液中に次亜リン酸ソーダ、メルカプトエタノール、イソプロパノール等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0009】上記単量体の水溶液に照射される紫外線の

好ましい照度は 10 mW/cm^2 以下である。実用的な範囲は $0.1 \sim 10 \text{ mW/cm}^2$ である。照度が 10 mW/cm^2 を越えると重合反応と同時に架橋反応が併発し、ゲル化が起こり易い。照射光量すなわち照射エネルギーは、上記照度に時間を乗じることにより得られるが、本発明において好ましい照射光量は、 $10 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。かかる照射光量は、照度 $0.1 \sim 10 \text{ mW/cm}^2$ の光であれば、 $1 \sim 120$ 分照射することにより得られる。紫外線の光源としては、例えば蛍光ケミカルランプ、蛍光青色ランプ、メタルハライドランプ、または、高圧水銀ランプ等が使用できる。紫外線を照射する単量体水溶液は、反応中攪拌することが好ましい。この攪拌方法は特に限定されず、例えば攪拌羽根を用いることができる。この攪拌により、効率よく重合反応を進行させることができる。反応液を覆う雰囲気としては、空気、窒素ガスまたは二酸化炭素ガス等のいずれでもよいが、好ましくは窒素ガスである。

【0010】上記の光重合法によれば、単量体、ポリマー、および、光重合開始剤が水性媒体に溶解したプレポリマー水溶液が得られる。本発明においては、プレポリマー、架橋性単量体および光重合開始剤からなる水性混合物を紡糸原液として用いる。かかる水性混合物を得る方法は、特に限定されず、例えば上記の光重合法によって得られた単量体、ポリマーおよび光重合開始剤が水性媒体に溶解したプレポリマー水溶液に、架橋性単量体を加えることによっても水性混合物を得ることができる。または、光重合以外の方法によって製造したプレポリマーに、光重合開始剤および架橋性単量体を加えてもよい。また、本発明においては、所望により上記水性混合物に、熱によりラジカルを発生する過酸化物を加えてもよい。架橋性単量体としては、メチレンビスマクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン、トリアリルシアヌレート等の1分子中にラジカル重合性基を複数個有する架橋性単量体(以下ラジカル重合型架橋性単量体という)ならびにエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等の1分子中に反応性官能基を複数個有する架橋性単量体(以下官能基型架橋性単量体という)が挙げられる。本発明においては、ラジカル重合型架橋性単量体および官能基型架橋性単量体を併用することが好ましい。

【0011】上記水性混合物すなわち紡糸原液は必要によりタンクに保溫され、やはり必要により保溫された配管系を通りポンプよりノズル部に定量的に導かれる。次に、水性混合物は、好ましくは 5 mm 以下の孔径を有する細孔から押し出され、纖維状となって下方向に進む。ノズルから少し離れた位置で、纖維状のプレポリマーに対し側面から紫外線を照射して重合反応を起こし、硬化させる。生成した糸状物を巻き取る際には、ドラフト

(吐出線速度に対する巻き取り速度の比) を掛けながら巻き取ることが好ましく、ドラフトを上げるにしたがい纖維強度が高まる。必要なドラフトは少なくとも2倍であり、好ましくは $10 \sim 50$ 倍である。なお、紡糸ドラフトとは、紡糸ドラフト = 巷き取り速度 (m/min) / 吐出線速度 (m/min) であり、また、吐出線速度とは、
 $\text{吐出線速度} = \text{原液吐出量}(\text{cc/min}) / \text{ノズル孔面積}(\text{cm}^2) \times 100$

である。纖維状プレポリマーに対する紫外線の照射強度は、プレポリマーを構成する単量体の種類、光増感剤の種類や濃度、プレポリマーの粘度、曳糸性および落下高さを考慮して決定されるが、一般好ましくは $1 \sim 10,000 \text{ mW/cm}^2$ である。光源としては、ビニル系単量体を光重合させ得る紫外線を放出し得るものであれば特に限定されず、例えば、蛍光ケミカルランプ、蛍光青色ランプ、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ等を使用することができる。

【0012】重合反応が進行するプレポリマーの雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、重合時のプレポリマーの温度は $5 \sim 95^\circ\text{C}$ が好ましい。紫外線の照射強度、光重合開始剤添加量、および、プレポリマー性状等を選択することにより、纖維状物の重合率を制御することができ、その結果として、纖維状物表面に粘着性を持たせることもできる。粘着性纖維状物を巻き取ることなしに、そのまま平面上に積層した後、必要により乾燥することにより不織布状吸水性樹脂とすることもできる。また、紡糸原液を糸状基体とともに細孔より押し出して本発明を実施することにより、糸状基体を芯材として吸水性樹脂がコーティングされた複合吸水性纖維を製造することができる。糸状基体としては、既存の糸状物から任意に選択できるが、例えば、木綿糸をはじめポリエステル、ポリプロピレン、アクリル、ポリアミド、又は、その他のポリマー材料からなる糸またはフィラメントでも良い。

【0013】本発明により得られる纖維状吸水性樹脂は連続的にフィラメント状に製造できるが、より短い長さに切断して例えば通常 $3 \sim 100 \text{ mm}$ の長さを持つステープルファイバー、またはフィブリド、ラメラもしくはフレークのように主寸法が短く例えば 1 mm 以下であるようなエレメントの形状にすることも可能であった。得られた纖維状吸水性樹脂は、水や尿または他の体液を吸収することが要求される環境で、例えば、おむつ、生理用品、失禁パッド、包帯のセルロース系纖維の代わりとして、または、これらと同時に使用しうる。前記の纖維状吸水性樹脂をセルロース系纖維またはフィルムの中に散在させても良く、また、前記のフィラメントもしくは纖維からなる織布または不織布をおむつ又は他の製品に組み込んでも良い。巻包帯、吸収性拭い布及び他の布製品は、一部分又は全部が本発明に従って製造された纖維状吸水性樹脂で製造することも可能である。

【0014】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【実施例】(プレポリマー製造) アクリル酸ナトリウム 7.0 mol% およびアクリル酸 3.0 mol% からなる単量体成分の水溶液(単量体成分 3.5 質量%)と 2-メトキシエチルアクリレート 5 質量%(対単量体成分) からなる単量体水溶液を 20℃に冷却し、次いで、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素量を 1 ppm 以下とした。この単量体水溶液 500 g を 1000 ml ガラスピーカーに注ぎ、窒素ガス雰囲気下に攪拌機で攪拌しながら、光重合開始剤として 1-ヒドロキシクロヘキシルーフェニルーケトン 0.01 質量%(対単量体成分) および連鎖移動剤として次亜リン酸ソーダ 0.1 質量%(対単量体成分) を添加混合した。次に、20℃の反応液にガラスピーカー側面から紫外線(ハンディーUVランプ、発光長 365 nm、型番 LUV-6、井内盛栄堂社製)を照射して重合を開始した。ガラスピーカー内に照射される紫外線強度はビーカー中央(中心軸付近)で 0.5 mW/cm² であった。10 分間紫外線を照射して(光量 3000 m Joule/cm²)、反応液温度が 30℃となつた時点で紫外線ランプを消し、反応液の入ったビーカーを氷浴中に冷却して目的のプレポリマーを得た。こうして得られたプレポリマーは、重量平均分子量 550 万のポリマーを 1.4 質量% 含有する、粘度 1.8, 0.000 mPa·s (25℃) の均質な溶液であった。なお、上記分子量等の物性値の測定は以下の方法によつた。重量平均分子量の測定；ゲルペーミエーションクロマトグラフィー法によつた。使用した分離カラムは、東ソー株式会社商品名 TSK-gel G4000 PWXL+G3000 PWXL+G2500 PWXL(3本を直列に接続)であり、溶離液は 0.1 MNaCl を含むリン酸緩衝液であった。粘度の測定；B 型粘度計を用いて、25℃にて測定を行つた。

【0015】

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

2/10
2/44
2/50
265/02
D06M 10/00

識別記号

F I

テーマコード (参考)

2/50

4L035

265/02

K

D06M 10/00

S

A41B 13/02

(72) 発明者 窪田 耕三

愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亞
合成株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 山本 浩司

愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亞
合成株式会社生産技術研究所内

【実施例 1】前記プレポリマー溶液に、ジェチレングリコールジアクリレート、ジェチレングリコールジグリジルエーテルおよび 1-ヒドロキシシクロヘキシルーフェニルーケトンをそれぞれプレポリマー中の単量体と重合体の合計量に対して 0.5 質量%，および過硫酸ナトリウムを同様に 0.2 質量% 添加して得た混合液を紡糸原液とした。紡糸原液を φ 3 mm の細孔から自然落下させながら紡糸すると同時に、側面から 80 mW/cm² の紫外線を照射して纖維状吸水性樹脂を得た。得られた纖維状吸水性樹脂は線径約 200 μ のモノフィラメントであり、自重の 4.4 倍の 0.9% 生理食塩水を吸水した。

【0016】

【実施例 2】紡糸原液を φ 0.5 mm の細孔を 20 個有するノズルからギアポンプで定量的に押し出しながら紡糸すると同時に、側面から 80 mW/cm² の紫外線を照射して、5 倍のドラフトをかけながら巻き取つた以外は実施例 1 と同様な操作により纖維状吸水性樹脂を得た。得られた纖維状吸水性樹脂は線径約 100 μ のマルチフィラメントであり、自重の 4.8 倍の 0.9% 生理食塩水を吸水した。

【0017】

【実施例 3】紡糸原液を φ 1 mm の細孔から木綿糸とともに下方に引っ張り出しながらコーティングし、側面から 80 mW/cm² の紫外線を照射して纖維状吸水性樹脂を得た。得られた纖維状吸水性樹脂は、木綿糸を心材とし吸水性樹脂がコーティングされた複合纖維であつた。この複合纖維は線径約 100 μ であり、自重の 4.0 倍の 0.9% 生理食塩水を吸水した。

【0018】

【発明の効果】本発明の纖維状吸水性樹脂は、従来の粒子状吸水性樹脂が有していた、吸収体の製造時または使用時における偏在や脱落の防止効果に優れるとともに、従来の吸水性纖維にはない高い吸水性能を有する。

(72)発明者 阿津地 稔
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亞合成株式会社高分子材料研究所内

F ターム(参考) 3B029 BF03

4C098 AA09 CC02 DD05 DD14 DD27
4J011 GA00 GB06 GB08 HA02 HB17
PA69 PC02 QA02 QA03 QA06
QA13 QA18 QA24 QA27 QA34
QA38 QB16 SA01 SA21 SA31
SA79 UA01 VA02 VA04 WA07
4J026 AA43 AA48 BA25 BA27 BA28
BA29 BA30 BA32 BA40 BB09
DA02 DA07 DB02 DB07 DB08
DB36 FA01 GA06
4L031 AA17 AB04 CB09 DA08
4L035 BB01 BB21 BB22 DD14 EE05
FF01 FF04 GG01 GG06 JJ20